Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Marburg
Direktor: Prof. Dr. Hans Fliege.

Ueber die Entstehung von porösem Kautschuk aus Zahnkautschuk

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

in der

Zahnheilkunde

der Hohen Medizinischen Fakultät der Philipps-Universität zu Marburg

vorgelegt von

Ernst Vetter
approb. Zahnarzt aus Barmen

Marburg 1934

R. Friedrich's Universitäts-Buchdruckerei (Inhaber Karl Gleiser)

Angenommen von der medizinischen Fakultät der Universität Marburg
am 25. Juli 1934.
Referent: Professor Dr. Hans Fliege.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Die Geschichte des modernen Zahnersatzes beginnt erst mit der Wende des 19. Jahrhunderts. Gewiß kannten die Alten schon „künstliche Gebisse“, aber ihre Erfahrungen sind uns nicht übermittelt. Auch aus dem Mittelalter und den folgenden Jahrhunderten ist uns Zahnersatz bekannt, es handelt sich hierbei um aus Elfenbein geschnitzten und mit Gold zusammengefügten Ersatz. Schon der materielle Wert dieser Werkstoffe zeigt, daß solche Gebisse das Primat von Kaiser und Fürsten bleiben mußten. Ihre Herstellung erforderte größte Kunstfertigkeit und Geschicklichkeit. Gipsmodelle waren damals noch unbekannt, der Zahnersatz mußte frei direkt nach dem Patientenkiefer geschnitzt und nach und nach angepaßt werden.

Mit der Einführung des Gipsmodells war die Grundlage für die moderne Prothetik geschaffen, aber noch fehlte der geeignete Werkstoff. Die Franzosen Guillemeau, Fauchard, Duchateau und Dubois de Clemant ersetzten schon im 18. Jahrhundert die Elfenbein-, Tier- oder Menschenzähne, Materialien, die im Munde der Karies ausgesetzt sind wie jeder natürliche Zahn, durch Porzellan. Die Basis für den Zahnersatz auch mit diesen Zähnen blieb Gold, dessen Verarbeitung damals größere Schwierigkeiten als heute machte, da die modernen Gußverfahren damals noch unbekannt waren. Es lag nahe, ganze Zahnersatzstücke aus Porzellan herzustellen. So soll Goethe in seinem hohen Alter ein solches Gebiß getragen haben; aber das Verfahren blieb kostspielig. Porzellanprothesen sind zudem für den Kaudruck nicht widerstandsfähig genug.

Theoretischer Teil.

Als im Jahre 1852 Goodyear die Herstellung von Hartgummi gelungen war, hatte auch die Zahntechnik einen neuen Werkstoff erhalten. Die Eigenschaften des Vulkanits, wie dieser neue Stoff genannt wurde, sind relativ leichte Verarbeitung, Elastizität, Mundfestigkeit, zahnfleischähnliches Aussehen, Polierfähigkeit; und da er sich leicht mit Metall und künstlichen Zähnen kombinieren ließ, wurde in Hartkautschuk der vollkommene, ideale Zahnersatzwerkstoff erblickt.

Wie schnell sich der Hartkautschuk durchsetzte, zeigt die Tatsache, daß die Firma ASH bereits 1857 eine Fabrik speziell für Zahnkautschuk besaß und die verschiedensten Kautschuksorten in den Handel brachte. Durch Kautschuk ist der Preis für Zahnersatz so wesentlich gesunken, daß heute allen Volksschichten Zahnersatz zugute kommen kann. In der ersten Begeisterung wurde der Wert des Kautschuks überschätzt. So wurde versucht jede Art von Zahnersatz aus Kautschuk herzustellen, unter anderem auch Kronen und Einlagefüllungen. Mißerfolge bei solchen Arbeiten brachten den Kautschuk in Mißkredit. Trotzdem hat er sich als Grundlage für herausnehmbaren partiellen und totalen Zahnersatz behaupten können.

Über den Zahnkautschuk ist viel geschrieben und gestritten worden. Manche Autoren halten den Kautschuk für ungeeignet, da er häufig porös werde und unkorrigierbare Schrumpfung zeige. Gysi u. a. haben aber nachgewiesen, daß bei genauer Kenntnis der Kautschukeigenschaften exakt sitzende Gaumenplatten hergestellt werden können. Ersatzstoffe wie Hekolith haben sich weniger bewährt. Ein großer Konkurrent ist dem Kautschuk in Wipla-(Krupp)Stahl entstanden, aber auch bei der Stahltechnik kann der Kautschuk bis heute noch nicht völlig entbehrt werden, er dient als Bindemittel zwischen den Porzellanzähnen und der Stahlbasis. Nach Hauptmeier ist die Stahlbasis der Kautschukbasis vorzuziehen, weil Stahl und Gold im Gegensatz zu Hartgummi porenfrei seien.

Einen Vorteil aber hat Kautschuk für den praktischen Zahnarzt: Während die Herstellung von Stahlplatten in der Krupp'schen Stahlgebißmacherei oder anderen technischen Laboratorien, die mit der sehr kostspieligen Apparatur ausgerüstet sind, erfolgen muß, kann der Zahnarzt eine Hartgummiprothese in seinem eigenen Laboratorium herstellen. In eiligen Fällen wird der Zahnarzt immer die Kautschukbasis verwenden, zumal es sich bei den oben erwähnten Poren nur um Unebenheiten handeln kann, die genau die rauhe Gipsoberfläche wiedergeben und grundsätzlich von porösem Kautschuk zu unterscheiden sind.

Bei der technischen Herstellung einer Kautschukprothese wird zunächst ein Wachsmodell hergestellt, das in Gips eingebettet wird. Darauf erfolgt die Entfernung des Wachses und die Ausstopfung des entstandenen Hohlraumes mit Kautschuk. Zahnkautschuk ist eine unvulkanisierte, beim Erwärmen plastisch werdende Kautschukmasse, die aus Rohgummi, Füllstoffen, Farbstoffen und bis zu 30% Schwefel besteht; sie wird in 1 mm dicken und 8 × 16 cm großen Platten in den Handel gebracht. Jede Platte ist in Pauschleinen eingepackt. Beim Erhitzen im Autoklaven — vulkanisieren — erhält der Zahnkautschuk hornartige Konsistenz. Da der Zahnarzt selbst den Hartkautschuk erzeugt, muß er nicht nur die Verarbeitung kennen, sondern auch mit den möglichen Vulkanisationsfehlern und ihren Ursachen vertraut sein. Hierzu gehören die oben erwähnte rauhe Oberfläche und der poröse Kautschuk. Unter porösem Kautschuk versteht man ein Produkt, das gelegentlich beim Vulkanisieren aus Zahnkautschuk entsteht und anstatt hornartig und homogen auszusehen einem hartgewordenen alten Gummischwamm gleicht.

Poröswerden ist die Kinder- und Alterskrankheit des Kautschuks, denn als Eigenschaft kann man das nur gelegentliche Auftreten dieses Fehlers nicht bezeichnen, zumal es durch entsprechende Vorsichtsmaßregeln vermieden werden kann. Den Ausdruck „Kinderkrankheit" habe ich gewählt, weil

poröser Kautschuk im vorigen Jahrhundert häufiger beobachtet wurde als in den letzten Jahren, vielleicht mitverursacht durch die Zusammensetzung der damaligen Sorten; ferner führten auch die ersten Versuche mit synthetischem Gummi zu porösen Stücken. Der Ausdruck „Alterskrankheit" trifft in dem Sinn heute zu, wenn poröser Kautschuk entsteht, da jahrelang gelagertes Material zur Porosität neigt. Einschränkend ist allerdings zu sagen, daß dem Entstehen von porösem Kautschuk auch fehlerhafte Verarbeitung zugrunde liegen kann.

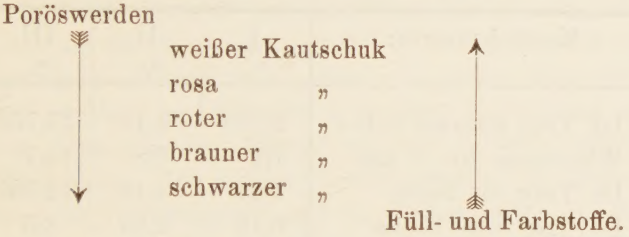
Zur Kautschukverarbeitung gehört Erfahrung; ein Techniker, der Tag für Tag Kautschukprothesen herstellt, hat äußerst selten poröse Stücke, während die Arbeiten von Praktikanten in zahnärztlichen Instituten häufiger diesen Fehler zeigen. Zum Teil wird aber die Ursache in dem billigen, besser gesagt alten, verdorbenen Phanthomkautschuk liegen, mit dem die Dentaldepots die Studierenden beliefern.

Die einschlägige zahnärztliche Literatur über Kautschuk behandelt in den letzten Jahren vorwiegend die Kautschukschrumpfung (u. a. Snow, Gysi, Brammer), während früher das Pröswerden im Vordergrund stand. Wie groß vor der Jahrhundertwende das Interesse an dieser Frage war, zeigt der folgende Bericht aus der Vierteljahresschrift für Zahnheilkunde 1880 über die Verhandlungen des Vereins der Schleswig-Holsteinschen Zahnärzte. Hier heißt es: „An der Beantwortung der Frage: wie verhütet man am besten porösen Kautschuk? beteiligten sich fast alle Anwesenden. Schwarzer Kautschuk wird am leichtesten, rosa oder weißer wenig oder garnicht porös. Bei dicken Stücken Temperatur allmählich steigern und bei niedriger Temperatur länger vulkanisieren. Es kommt vor allem darauf an, daß die Piece möglichst dünn modelliert werden, und daß die Küvette vor dem Stopfen sorgfältig von allen Wachsteilen befreit wird. Beim Einpacken des Kautschuks in die Küvette muß man dafür sorgen, daß die einzelnen Stücke sorgfältig aufeinander gelegt und keine Luftblasen eingeschlossen werden. Dicke Stücke sind mit rosa

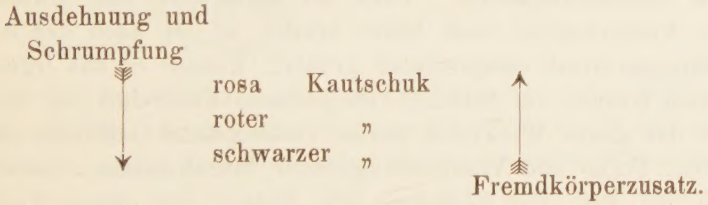
oder weißem Kautschuk zu stopfen und mit braunem oder rotem abzudecken".

Aus einem anderen Bericht: „Eine Überfüllung der Küvette mit Kautschuk und eine Überhitzung vor dem Pressen derselben hat meist poröse Stücke im Gefolge, besonders bei hohen Temperaturschwankungen während der Vulkanisation".

Demnach war schon vor 50 Jahren bekannt, daß das Poröswerden mit dem Zusatz der Fremdkörper zusammenhängt. Der schwarze Kautschuk enthält den wenigsten, der weiße den meisten Fremdkörperzusatz. Das Poröswerden steht daher im umgekehrten Verhältnis zur Menge der Füllstoffe:



Wichtig ist, daß die Kautschuksorten, wie Snow und Gysi festgestellt haben, sich in derselben Reihenfolge ausdehnen und kontrahieren und zwar:



Kautschuk hat nach Gysi den größten Ausdehnungskoeffizienten von allen festen Körpern, deshalb wird das Volumen beim Kochen und Vulkanisieren des Kautschuks beträchtlich größer. Dabei wird ein Teil des Kautschuks aus der Form in die Überschußkanäle gepreßt. Ein Rückfluß ist bei späterer Abkühlung unmöglich, da beim Vulkanisieren der Kautschuk in den Überschußkanälen zu gleicher Zeit er-

starrt ist. Dieser Verlust am Werkstück verursacht manchmal den schlechten Sitz der Prothese, kann sich aber auch durch Porenbildung „ausgleichen“. Zu diesem Abkühlungsverlust kommt nach Gysi noch die molekulare Schrumpfung, die beim Übergang von unvulkanisiertem zum Hartkautschuk auftritt; dabei vergrößert sich die Dichte und das spezifische Gewicht. Gysi hat diesen Verlust gemessen und kam zu folgenden Ergebnissen. Er unterscheidet:

Abkühlungsverlust I
Molekularer Schrumpfungsverlust II
Totaler Verlust III.

Kautschuksorte:	I %	II %	III %
DE Trey schwarz Solila	9,585	4,15	13,733
Whalebone Nr. 1 Ash	7,9	5,8	13,7
De Trey rot Solila	8,21	4,15	12,369
De Trey rosa Solila	6,19	2,34	8,5

Der Abkühlungsverlust ist gleich dem Volumenunterschied des Kautschuks bei einer Temperatur von 165° C. und dem von Zimmertemperatur. Wird der Kautschuk zum Zwecke der Vulkanisation noch höher erhitzt, so ist auch der Abkühlungsverlust entsprechend größer. Kommt es aus irgend einem Grunde zur Bildung von porösem Kautschuk, so wird nie das ganze Werkstück porös, vorausgesetzt natürlich, daß keine Form- und Verarbeitungsfehler hinzukommen, sondern nur ein Teil, der höchstens den Betrag des obigen Totalverlustes beträgt.

Nicht nur die Ausdehnung ist ausschlaggebend für das gelegentliche Auftreten von Porositäten, sondern auch die Qualität der Zusatzmittel. Nach Gottlob müssen sie vor allem luftfrei sein. Luft ist im Kautschuk wenig löslich, groß ist aber die Luftabsorptionsfähigkeit von Zinkweiß und Ruß (schwarzer Kautschuk!). Die Luft kann auch durch lange

Lagerung in unvulkanisierten Kautschuk gelangen, der solche Zusatzstoffe enthält. Beim Vulkanisieren wird die Luft frei und bewirkt Mikroporositäten, die sich klinisch bei langgetragenen Prothesen als Quellung bemerkbar machen, wovon besonders rosa Kautschuk befallen wird.

Im Inneren anderer Kautschuksorten erzeugt beigemengte Luft größere Hohlräume und porösen Kautschuk. Äußerlich ist Prothesen mit solchen Fehlern vielfach garnichts anzumerken, aber wieviele unserer Patienten klagen, wenn sie Kautschukstücke eine Zeitlang getragen haben, über den widerlichen „Kautschukgeschmack". Es handelt sich wohl um entweichenden Schwefelwasserstoff aus den Poren im Inneren, der nur langsam an die Oberfläche kommt, da Zahnkautschuk zu den semipermeablen Membranen gehört. Zu diesen Materialfehlern kommt zweitens zur Entstehung porösen Kautschuks unsachgemäße Vulkanisation. Hierauf ist wohl in 90 % aller Fälle das Vorkommen des Fehlers zurückzuführen. Zu seiner Vermeidung ist Vorbedingung, daß die Vulkanisation gleichmäßig erfolgt. Jede Firma gibt für ihre Sorten spezielle Vulkanisationsvorschriften, die üblichste (ASH) lautet:

Anheizzeit bis zur Erreichung von 169° C. — 7 Atm. 45 Min.
Vulkanisierzeit 65 Min.
Langsame Abkühlung.

Bei schnellerem Auftreiben der Temperatur auf 169° oder gar darüber hinaus vulkanisiert nur die Rinde des Werkstücks, denn Gips und Kautschuk selbst sind ja schlechte Wärmeleiter. Es entsteht ein Produkt, das sich mit einem Laib Brot vergleichen läßt, welches eine harte Kruste besitzt und im Inneren locker und porös ist. Einen noch besseren Vergleich erhält man, wenn man in Anlehnung an die Anschauung Wo. Oswald's Kautschuk als ein organisches Metall auffaßt und den Vulkanisationsprozeß mit dem Erstarren eines Gußstücks aus Metall vergleicht. Kühlt man einen Metallguß schnell ab, so erstarren zuerst nur die äußeren Teile. Der Kern verbleibt im ausge-

dehnten flüssigen Zustand. Wird er infolge weiterer Abkühlung auch hart, so schrumpft er gleichzeitig, und das zu große Volumen gleicht sich durch den sog. Lunker aus. Da sich Kautschuk viel mehr ausdehnt als jedes Metall ist die Entstehung eines oder mehrerer Hohlräume bei zu schneller Vulkanisation leicht zu erklären. Bei Metallgüssen ist der Lunker durch den sog. „verlorenen Kopf" zu umgehen. Der Kautschuk in den Überschußkanälen vulkanisiert aber zu derselben Zeit wie der im Werkstück, sodaß auf diese Weise ein Ausgleich unmöglich ist.

Als dritte Möglichkeit für die Entstehung von Hohlräumen im Kautschuk kommt unsorgfältiges Arbeiten. Luft- und Wasserspuren, die beim Stopfen in den Kautschuk geraten sind, erzeugen zwar keinen porösen Kautschuk im eigentlichen Sinne, wohl aber Einzelporen, die ebenso unangenehm sind, nach ihrem Aussehen aber mehr den Hohlräumen, die bei dem sog. Hohlstopfen absichtlich erzeugt werden, gleichen. Ähnliche Poren soll man mit den Resten zahntechnischer Materialien (Öl, Stents, Kerr usw.) erzeugen können.

Manchmal entsteht, selbst wenn scheinbar alle Fehlerquellen vermieden wurden, bei sachgemäßem Vulkanisieren und einwandfreien Materialien trotzdem poröser Kautschuk. Aus diesem Grunde veranlaßte mich Prof. Dr. Seidel † die Entstehung von porösem Kautschuk nachzuprüfen und mit zahntechnischen Hilfsmitteln experimentell aus Zahnkautschuk porösen Kautschuk herzustellen. Es wurden lediglich makroskopische Untersuchungen angestellt.

Experimenteller Teil.

Um bei allen Versuchen eine gute Vergleichsmöglichkeit zu haben, wurden alle Kautschukproben in zwei gleichen Formen, einer dünnen und einer dicken vulkanisiert. Diese gewann ich dadurch, daß ich Gipsnegative herstellte, einmal von einer Messinghalbkugel mit einem Radius von 1 cm und zweitens

von einer 1 mm dicken Kugelkappe mit dem gleichen Radius. Diese Formen wurden, wie bei zahnärztlichen Arbeiten üblich, mit Abzugskanälen versehen.

Zur Untersuchung standen folgende Kautschuksorten zur Verfügung:

Frische Sorten:

Ash und Son White
Cormick Golden Palate
Lorenz Standard Kautschuk hell
„ „ „ schwarz
„ „ „ rosa
Traun Goldpara
„ Amalgamkautschuk
„ rot weichbleibend
Poulson orange

Lang gelagerte Sorten, teilweise bis zu 20 Jahre alt:

Traun Goldpara
„ rot weichbleibend
„ Amalgamkautschuk
„ schwarz
Ash dunkelrot
Whalebone Kautschuk Nr. 1
Poulson orange.

Als Vorversuch wurde je eine Probe der frischen Sorten, einmal nach der obenerwähnten Vorschrift vulkanisiert:

Anheizzeit 45 Min. bis auf 7 Atm.
Vulkanisierzeit 65 Min.
langsame Abkühlung.

Zum anderen Mal:

Anheizzeit 10 Min. bis auf 9 Atm.
Vulkanisierzeit 30 Min.
langsame Abkühlung. (Abb. 1).

Das Ergebnis des ersten Versuches zeigte, wie nicht anders zu erwarten war, mit einer Oxydhaut behaftete, einwandfreie

Werkstücke; auch die 1 cm starken Proben hatten schöne, gleichmäßige Struktur. Die Kontraktion entsprach dem von Gysi angegebenen Ausmaß, der schwarze Kautschuk war stärker geschrumpft als der rosafarbige, der weiße und „Gold"-kautschuk.

Die Proben, die zu schnell vulkanisiert worden waren, konnten äußerlich von dem vorschriftsmäßig behandelten nicht unterschieden werden, aber schon bei der Volumenmessung zeigte sich, daß die Schrumpfung geringer war als beim Vorversuch. Besonders auffällig war dies bei den dicken Proben aus schwarzem, braunem und rotem Gummi. Die dünnen Stücke, sowie die dicken Proben aus rosa und weißem Kautschuk verhielten sich bei mehrfacher Versuchswiederholung nicht einheitlich. Meistens entsprachen sie den normal vulkanisierten Proben, auch ihre innere Struktur ließ nur selten zu wünschen übrig. Ganz anders die dicken Stücke aus Basiskautschuk. Beim Zersägen der Stücke trat ein Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Der Schnitt zeigte eine $^1/_2$ bis $2\,^1/_2$ mm dicke Randschicht, deren Strucktur hornartig und gut vulkanisiert aussah. Dann folgte eine breite Zone die einem Gummischwamm nicht unähnlich war; im Kern der Probe befanden sich ein oder mehrere Hohlräume. Die Elastizität des zu schnell vulkanisierten Gummis war wesentlich geringer als der des vorschriftsmäßig vulkanisierten Kautschuks.

Als zweite Versuchsreihe wurden die gelagerten Sorten vulkanisiert, dabei wurden die Vorschriften über Vulkanisationstemperatur und -zeit genau inne gehalten. Schon beim Öffnen der Küvette machte sich ein Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkbar. In die Überflußkanäle war sehr viel Kautschuk ausgepreßt, trotzdem füllten die Proben ganz die Form aus. Auch die Messung der Volumina ergab, daß die Schrumpfung bei allen Proben zu gering war. Bei Kautschuksorten, die über 4 Jahre gelagert hatten, war sie nicht mehr wahrnehmbar. Das Gewicht der Proben dieser Versuchsreihe war kleiner als das von frischen Proben desselben Fabrikats: auch waren

die Proben aus gelagertem Material leichter als Wasser. Es läßt sich deshalb sagen, daß diese Versuchsreihe zu ähnlichen Ergebnissen führte wie frischer übervulkanisierter Kautschuk. Beim Zersägen entstand wieder ein Geruch nach Schwefelwasserstoff. An den Schnittflächen konnte wieder eine harte Randschicht, deren Dicke allerdings nicht so gleichmäßig war wie beim vorhergehenden Versuch, festgestellt werden, im Inneren war eine Fülle von Poren aller Größen und Formen. (Abb. 2). Bei dünnen Stücken richtete sich das Aussehen nach dem Alter der betreffenden Kautschuksorte. Bei Sorten, die nicht älter als 4 Jahre waren, wurden makroskopisch keine Poren bemerkt. Ältere Sorten zeigen zwei verschiedene Kautschukschichten, zwischen denen sich kleine, wie Perlen an einer Kette aufgereihte Hohlräume befanden. Bei einer Probe aus rosa Kautschuk zeigten sich trotz gleichmäßiger Struktur bei Lupenvergrößerung vereinzelt kleine Hohlräume, etwa von der Größe einer feinen Nadelspitze. Amalgamkautschuk lieferte ähnliche Bilder, bei Abbürsten der Schnittfläche fiel eine große Anzahl der durchsägten Amalgamsplitter heraus. Ob es sich um Kautschukporen oder um Spalträume zwischen Metall und Kautschuk, wie sie Sährendt beschrieb, handelt, läßt sich nicht ohne weiteres entscheiden. Bei allen porösen dicken Stücken war die Anordnung der Struktur wie oben beschrieben, gleichgültig ob der Fehler bei der Probe durch Übervulkanisation entstanden war oder aber ob alter Kautschuk zugrunde lag. Nur bei „Gold"kautschuk war die Anordnung gerade umgekehrt, hier lagen größere Hohlräume direkt unter der Oberfläche (Abb. 3), meist nur von einer hauchdünnen Membran bedeckt. An diese Blasen schloß sich in zentraler Richtung poröser Kautschuk an. Mitunter fehlten die schwammartigen Stellen ganz, und nur an beliebigen Stellen befanden sich im Werkstück 1—5 größere Poren, niemals aber im Kern gelegen. Weichbleibender Kautschuk wurde bei meinen Versuchen nicht porös.

Alle längere Zeit gelagerten Kautschuksorten, die verwendet wurden, waren spröde und brüchig, wurden jedoch beim Verarbeiten wieder plastisch. Von schwarzem Kautschuk, der über 8 Jahre alt war, stand mir eine ganze Packung zur Verfügung. Sämtliche Platten dieser Packung glichen einander in der Farbe und waren gleichmässig brüchig und spröde. Das Pauschleinen der obersten und untersten Platte in dieser Packung hatte sich gelöst, während es bei den in der Mitte der Packung gelegenen Platten noch ziemlich fest anhaftete. Die Verarbeitung aller Platten war gleichmäßig schwierig. Nach der Vulkanisation zeigte sich aber, daß der Kautschuk der beiden äußeren Platten viel stärker zur Porosität neigte als der aus der Mitte.

Es lag nahe, da das Ergebnis der Vulkanisation alter Sorten in vielen Fällen dem der Übervulkanisation frischer Sorten glich, nun die alten Proben langsamer als gewöhnlich zu vulkanisieren.

Ich wählte hierbei folgende Versuchsbedingung:

Anheizen auf $144^{0} = 4$ Atm. 2 Std.
Vulkanisierzeit 3 Std.
Langsame Abkühlung.

Das Ergebnis war ziemlich günstig, denn äußerlich sahen die Proben aus wie frischer vulkanisierter Kautschuk. Alle Stücke zeigten Schrumpfung und nur einzelne wogen leichter als Wasser. Beim Zersägen sämtlicher Stücke machte sich wieder ein Geruch nach Schwefelwasserstoff hemerkbar. An der Struktur der dünnen Proben war auch mit der Lupe keine auffällige Veränderung zu bemerken. Die dicken Stücke hatten eine harte, gut ausvulkanisierte Rinde, deren Dicke und Gleichmäßigkeit im umgekehrten Verhältnis zur Lagerung der betreffenden Sorte standen. Im Inneren befand sich eine Porosität von so geringem Ausmaß, daß sie, falls es sich um eine Prothese gehandelt hätte, klinisch nicht in Erscheinung getreten wäre. Es ist anzunehmen, daß bei noch langsamerer Vulkanisation, etwa wie sie zur Herstellung von Autoreifen angewandt

wird, 12 stündige Dauer des Vulkanisationsprozesses bei 2 Atm. Druck, diese Porosität völlig zu vermeiden ist, denn schon bei dreistündiger Vulkanisation bei 144° war rosa und Amalgamkautschuk vollständig porenfrei. „Gold"kautschuk zeigte unter der Oberfläche wiederum Porenbildung, nur in verkleinertem Maße. Gelegentlich ist auch bei frischem Kautschuk dieser Zusammensetzung der gleiche Fehler zu beobachten. Der Vollständigkeit halber ist noch zu berichten, daß von über 10 Proben der schon erwähnten schwarzen Kautschuksorte in einem Falle ein porenfreies Werkstück entstand. Hierbei war sehr langsam vulkanisiert worden; nach Zerschneidung in allen Richtungen wurden keine Hohlräume gefunden, doch trat auch der oben beschriebene Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Bei den 10 Proben hatte sich einmal der poröse Kautschuk nicht im Zentrum gebildet, sondern unter der Oberfläche, was gewöhnlich nur bei „Gold"kautschuk beobachtet wurde.

Bei allen bisher beschriebenen Versuchen wurde, um jeden möglichen Verarbeitungsfehler auszuschalten, sorgfältigst gestopft und zur Probe mindestens viermal gepresst. Alle diese Versuche wiesen darauf hin, daß die Entstehung von porösem Kautschuk durch Temperaturschwankungen im Werkstück während des Vulkanisationsprozesses bedingt ist. Direkt abhängig von der Höhe der Temperatur ist die Ausdehnung des Kautschuks. Von der Höhe der Temperatur ist gleichzeitig abhängig die Schnelligkeit des Vulkanisationsvorganges. Gutes Vulkanisieren besteht in gleichmäßiger Erwärmung und gleichmäßiger Wärmezufuhr für das ganze Werkstück. Wird aber die Temperatur im Vulkanisierkessel zu schnell auf über 169° hochgetrieben, so erreicht nur die Randpartie des Werkstücks diese Temperatur und wird vulkanisiert. Da nun die Aufnahme des Schwefels in den Kautschuk einen endothermen Prozeß darstellt, wird Wärme frei, die den Vorgang verschlimmert und die Vulkanisation der Randpartie noch beschleunigt. Ist kein freier Schwefel mehr vorhanden, so hört die zusätz-

liche Wärmebildung auf, und die Rinde schrumpft. Inzwischen hat aber die Wärme den Kern gedehnt und läßt ihn nun in diesem Zustand erstarren. Bei der endgültigen Abkühlung führt dieses zu Spannungen, die sich dann durch porösen Kautschuk „ausgleichen". Um zu beweisen, daß für die Entstehung des beschriebenen Fehlers Temperaturschwankungen verantwortlich zu machen sind, wurden Versuche mit Proben ganz frischer Sorten ausgeführt. Dabei wurde die vorschriftsmäßige Anheiz- und Vulkanisierzeit innegehalten, dann aber anstelle langsamer Abkühlung wurden die Küvetten sofort mit Wasser auf Zimmertemperatur abgeschreckt. Es entstanden so verunstaltete, aufgeblähte Formen. Beim Zersägen der Proben war Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar. Die Schnittfläche zeigte eine gute Rinde, wie sie im Versuch 2 beschrieben ist, in der Mitte befand sich ein Hohlraum, dazwischen lag wieder poröser Kautschuk. Bei „Gold"kautschuk war nur ein Teil der Oberfläche aufgebläht, die übrigen Teile zeigten einwandfreie Struktur.

In einem weiteren Versuch wurden wiederum Proben von ganz frischem Kautschuk vorschriftsmäßig auf 165° erhitzt und 3 Stunden vulkanisiert. Während dieser Zeit wurde aber die Temperatur durch Drosselung und Größerstellen des die Wärme zuführenden Brenners willkürlich zwischen 165° und 100° geändert, dann erfolgte langsame Abkühlung. Die dicken Proben von schwarzem, rotem und braunem Kautschuk wurden dabei porös.

Wenn die Temperaturschwankungen für die Entstehung von porösem Kautschuk verantwortlich sind, so ist auch eine Erklärung für das unterschiedliche Verhalten zwischen dünnen Stücken aller Sorten einschließlich dicken aus rosa, weißem und „Gold"kautschuk einerseits und den dicken Stücken aus schwarzem, roten und braunem Kautschuk andrerseits gegeben. In diesen Stücken können sich wegen ihrer großen Oberfläche keine verschiedenen Temperaturen entwickeln, da die Wärme der Umgebung sie leicht und schnell durchdringt. Im weißem,

rosa, „Gold“- und Amalgamkautschuk übernehmen die Füllstoffe, die ja zum größten Teil aus Metalloxyden bestehen, den Wärmeausgleich zwischen der Umgebung und dem Werkstück und in der Probe selbst. Es ist somit eine gleichmäßige Erwärmung des ganzen Werkstückes gewährleistet.

Zur Klärung der Entstehung von porösem Kautschuk aus gelagertem Material wurden alle zur Verfügung stehenden frischen Sorten „gealtert“, entweder wurden unter Luftabschluß die Versuchsproben bei 110° eine Stunde erhitzt oder der Kautschuk über 12 Stunden auf einen Kautschukwärmer, in dem ständig Wasser kochte, gebracht. Äußerlich unterschieden sich nach dieser Behandlung die beiden Proben grundsätzlich. An der „vorvulkanisierten“ und unter Luftabschluß behandelten Probe haftete das Pauschleinen noch ziemlich fest. Die Sorte fühlte sich spröde und brüchig an. Die an der Luft vorgewärmte Probe war ebenfalls spröde, glich aber einem alten zusammengefallenen Gummischwamm. Die Plastizität war in beiden Fällen verloren gegangen. Durch erneutes Erwärmen oder Aufquellen mit einem Lösungsmittel (Chloroform) trat wieder Plastizität ein, sodaß sich beide Proben zu Versuchen noch verarbeiten ließen. Die „vorvulkanisierten“ Sorten ergaben, wenn sie sorgfältigst gestopft und vorgepreßt wurden, einwandfreie Werkstücke. Anders verhielt sich der an der Luft gealterte Gummi: Trotz sorgfältigster Verarbeitung nämlich durch Einpacken kleinster Teilchen und vielfachem Pressen trat nach Vulkanisation poröser Kautschuk auf.

Aus diesem Ergebnis könnte geschlossen werden, daß die Luft, die während der Lagerung vom Kautschuk absorbiert worden ist, mechanisch-physikalisch die Entstehung des Fehlers in altem Material hervorruft — wie etwa Hefe oder Backpulver in Brot — zumal auch das verschiedenartige Verhalten des oben erwähnten schwarzen Kautschuks aus derselben Packung darauf hindeutet.

Infolgedessen wurden zu den nächsten Versuchen wieder ungelagerte Kautschukproben benutzt. Absichtlich wurde durch unsorgfältiges Arbeiten beim Stopfen Luft und Wasserblasen in den Kautschuk hineingebracht. Da ich gleichzeitig die technische Herstellung von Schwammgummi im Auge hatte, füllte ich die Form nur unvollständig. Nach der einschlägigen Literatur (Gottlob) geht die technische Gummischwammherstellung etwa folgendermaßen vor sich: Etwas Gummimasse, der gasbildende Substanzen beigemengt sind, wird in eiserne Gefäße gebracht, diese werden luftdicht verschlossen und schnell auf hohe Temperatur erhitzt, einige Zeit bei dieser Temperatur gehalten und dann in Wasser abgeschreckt. Dadurch ist dann die ganze Form mit Schwamm-gummi, der jedoch von einer kompakten Gummihülle umgeben ist, ausgefüllt. Zur Herstellung von Gummischaum soll eine große Erfahrung in bezug auf die erforderliche Temperatur notwendig sein.

Meine Versuche mit unsorgfältig gestopften Stücken führten, wenn ich die normale Vulkanisationsvorschrift innehielt, nicht zu porösem Kautschuck. Wohl erhielt ich in solchen Werkstücken einzelne Hohlräume. Beim Zersägen war kein Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar und die Hohlräume glichen etwa dem Innern von Gesichts- oder Oberkiefer-Resektionsprothesen, die wegen ihres Umfangs absichtlich hohl gestopft werden. Es besteht somit ein Unterschied darin, ob die Luft absorbiert im Kautschuk enthalten ist, oder ob sie nur oberflächlich beigemengt ist. Weiter werden die physikalischen Eigenschaften der Luft im gelagerten Kautschuk die Ursache für das Poröswerden nicht darstellen; ganz sicher sind sie aber nicht die alleinigen Ursachen.

Deshalb wurde auf die künstlich gealterten Kautschuksorten zurückgegriffen und ihnen in einem weiteren Versuch einwandfreies Kautschukmaterial beigemengt. Die offen an der Luft gealterten Proben ergaben mit frischem Kautschuk gemischt, eindeutige Porositäten. Das gleiche Ergebnis kam

zustande, wenn frischer Kautschuk mit wirklich gelagertem Material desselben Fabrikats vermengt wurde. Für die Praxis ist deshalb wichtig, daß einwandfreier Zahnkautschuk nicht mit verdorbenem oder lang gelagertem vermischt wird.

Wider Erwarten führte aber auch der unter Luftabschluß „vorvulkanisierte“ Kautschuk zu fehlerhaften Stücken, wenn er mit frischer Sorte vermengt wurde. Ein gleiches Ergebnis kam zu Stande, wenn frischer Kautschuk mit dem neuerdings hergestellten „schnellvulkanisierenden“ Kautschuksorten gemischt wurde. Manche Partien von Stücken, die mit diesem Gemisch gestopft waren, wiesen keine Poren auf. An anderen Stellen konnten deutlich zwei Schichten „Quick“-kautschuk unterschieden werden, die mit porösem Kautschuk, von der anderen Sorte herrührend, verbunden waren. Die Zusammensetzung der „schnellvulkanisierenden“ Sorten ist unbekannt; sie sollen aber nach Angabe der Fabrikanten weniger Schwefel enthalten. Für die Praxis und diese Versuche ist nur von Bedeutung, daß die „Quick“-kautschuksorten in der Hälfte der Zeit ausvulkanisiert sind als die normalen Kautschuksorten. Da nun bei jedem Vulkanisieren Wärme frei wird, kommt es nach der Beendigung des Vulkanisationsvorganges im „Quick“-kautschuk in der Mischung zu Spannungen, die sich dann wieder durch Poren „ausgleichen“. Bei sorgfältigem Stopfen beschränkt sich diese Porenbildung nur auf einzelne Teile, da sie infolge der Raumverhältnisse in der Form nur das Volumen der Molekular- und Abkühlungsschrumpfung einnehmen kann.

Beim Vulkanisieren alter gelagerter Sorten könnte nun eine ähnliche Reaktion vor sich gehen, zumal gelagerter Kautschuk immer eine Reihe von ausvulkanisierten Molekülen besitzt; denn selbst bei Zimmertemperatur verbindet sich, wenn auch nur äußerst langsam, Kautschuk mit Schwefel. Gegen diese Annahme spricht aber, daß die ausvulkanisierten Moleküle im gelagerten Kautschuk gleichmäßig verteilt sind. Ferner daß der ohne Luftzutritt „vorvulkanisierte“ Kautschuk

allein verwandt ebenfalls nicht porös wurde. Deshalb muß die Luft, die gelagerter Zahnkautschuk enthält, an der Entstehung von porösem Kautschuk beteiligt sein. Es ist bekannt, daß Ruß, der der Luft ausgesetzt war, beim Erwärmen Sauerstoff abgibt. Da nun Ruß zu den Hauptfüllstoffen des Kautschuks gehört, so wird beim Vulkanisieren in gelagerten Kautschuksorten ebenfalls Sauerstoff frei, der dann mit dem Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt. Beim Erhitzen von Zahnkautschuk spalten sich gleichzeitig Spuren von Wasserstoff ab, die sich mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff vereinigen. Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd sind nebeneinander nicht haltbar, sondern es entsteht Wasser und atomistischer Schwefel.

$$2(H_2S) + SO_2 = 2H_2O + 3S$$

Atomistischer Schwefel ist aber Voraussetzung für den Vulkanisationsvorgang. Sein zu schnelles Entstehen führt zu stärkster Wärmebildung und so kommt es zur Übervulkanisation, derselben Erscheinung, die bei Überhitzung des Kessel beobachtet wird.

Eine weitere Versuchsreihe galt der Frage, ob die Oberfläche der Gipsform für die Entstehung von porösem Kautschuk von Bedeutung ist. Um dies festzustellen, wurden Formen aus verschiedenen Gipsqualitäten hergestellt. Als Probekautschuk benutzte ich die oben schon erwähnte schwarze Kautschuksorte. In Anlehnung an die Versuche von Gysi über Schrumpfung wurde eine Form aus lufthaltigem Gips mit äußerst poröser Oberfläche hergestellt. Die poröse Oberfläche wurde dadurch erzielt, daß beim Anrühren viel Kochsalz in den Gips hineingebracht wurde. Das Kochsalz wurde durch langes Lagern in fließendem Wasser wieder entfernt. Die in dieser Form vulkanisierte Kautschukprobe wurde viel stärker porös als eine Probe die in normalem Gips vulkanisiert worden war. Im Gegensatz dazu wurde Kautschuk in einer harten Gipsform, deren Wände noch durch Zinnfolie porenfrei

gemacht worden waren, vulkanisiert. Hierbei wurde die Porenbildung auf ein Mindestmaß beschränkt.

Eine weitere Versuchsreihe hatte den Zweck mit Spuren von Wachs, Stents und Öl porösen Kautschuk zu erzeugen. Es entstand aber keine Porosität, die Konsistenz des Kautschuks blieb vielmehr unbeeinflußt. Nur oberflächlich war in einigen Fällen eine verdickte „Vulkanisierhaut" aufgetreten. In einem Falle waren durch Öl oberflächliche Eindellungen entstanden, die aber mit porösem Kautschuk nichts gemein hatten.

Zusammenfassung.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Poröser Kautschuk entsteht erstens durch unsachgemäße Vulkanisation; zweitens durch Materialfehler, und zwar kann Zahnkautschuk lufthaltige Füllstoffe besitzen oder Luft durch langes Lagern aufgenommen haben. Ferner können Kautschuksorten verschiedener Art und Lagerung beim Verarbeiten vermengt oder bei zu hoher Temperatur zu lange vorgewärmt worden sein.

Gute Prothesen sind durch genaues Einhalten der Arbeits- und Vulkanisationsvorschriften zu erhalten. Handelt es sich um dicke Stücke oder hat die Kautschuksorte, die verwendet werden soll, längere Zeit gelagert, so ist, wie Gysi es vorschlägt, nicht eine Stunde bei 169° sondern zwei Stunden bei 140° zu vulkanisieren.

Soll aus den vorstehenden Ausführungen eine praktische Folgerung gezogen werden, so geht sie wohl dahin, daß von Regierungsseite den Firmen, die Zahnkautschuk herstellen, die Pflicht auferlegt werden muß, jede Kautschukpackung mit dem Datum der Herstellung zu versehen.

Zum Schluß sei es mir gestattet Herrn Prof. Dr. Fliege für die mir gegebenen Anregungen und für die Überlassung des Untersuchungsmaterials zu danken.

Literaturverzeichnis.

Brammer: Über Kautschukschrumpfung. Zeitschr. f. zahnärztl. Materialkd. 1928.

Gottlob: Technologie des Kautschuks.

Gysi: Kautschukvulkanisation. Schw. Vjschr. f. Zahnheilkd. 1921.

Saehrendt: Über die Verbindung des Kautschuks mit Metallplatten. Zahnärztl. Rdsch. 1927.

Russow: Über den Werkstoff Kautschuk. Korrespondenzbl. f. Zahnärzte. 1929.

Schönbeck: Materialienkunde.

Verhandlungen des Vereins der Schleswig-Hollstein'schen Zahnärzte. Vjschr. f. Zahnheilkd. 1880.

Wannenmacher: Materialkunde. Vjschr. f. Zahnheilkd. 1926.

Wustrow: Technologische Grundlagen. Aus Handbuch f. Zahnheilkunde von Partsch, Bruhn und Kantorowicz Bd. III.

a b

Abb. 1.

Frischer roter Kautschuk (a) und frischer schwarzer Basiskautschuk (b), eine Stunde bei 169° vulkanisiert.

Einwandfreie Struktur beider Kautschuksorten, insbesondere keine Porenbildung.

a b

Abb. 2.

Gelagerter roter (a) und schwarzer (b) Basiskautschuk. Eine Stunde bei 169° vulkanisiert.

Gute Randschicht umgibt den deutlich porösen Kern.

a b

Abb. 3.

Gelagerter schwarzer Kautschuk (a) und „Gold"-Kautschuk (b), eine Stunde bei 169° vulkanisiert.

Gute Randschicht bei dem schwarzen Kautschuk, im Innern Porosität von größerer Ausdehnung.

Keine Porosität im Innern des „Gold"-Kautschuks. Hier lediglich Porosität an der Oberfläche.

Lebenslauf.

Am 30. März 1910 wurde ich, Ernst Vetter, als Sohn des Kaufmanns Gustav Vetter und seiner Ehefrau Frieda geb. Schulte zu (Wuppertal-)Barmen geboren. Ich besuchte die Bürger- und später die Deutsche Oberschule meiner Vaterstadt. Im Frühjahr 1930 unterzog ich mich an der Weidig-Oberrealschule zu Butzbach der Reifeprüfung. Anschließend studierte ich Zahnheilkunde in Marburg und München. In Marburg bestand ich am 7. Dezember 1933 die zahnärztliche Staatsprüfung.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten: in Marburg: Baars, Baur, Brammer, Fliege, Göppert, Kunzendorf, Loebell, Meerwein, Nauck, von Reckow, Seidel †, Strecker, Thiel, Versé.
In München: Baur, Borst, Burkle de la Camp, Fahrig, Falk, Hauenstein, Kösters, Krunz, von Müller, Pieper, Reichenbach, Gg. Schmid, Seiser, Straub, von Zumbusch.